

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L35: Entry 18 of 19

File: DWPI

Feb 13, 2003

DERWENT-ACC-NO: 2003-261426

DERWENT-WEEK: 200326

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Manufacture of red phosphorus particle for flame retardants used for semiconductor sealing epoxy resin, involves washing of red phosphorus particle with acid

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

NIPPON CHEM IND CO LTD

CODE

NIPC

PRIORITY-DATA: 2001JP-0156124 (May 24, 2001)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 2003040609 A

February 13, 2003

009

C01B025/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP2003040609A

November 22, 2001

2001JP-0356921

INT-CL (IPC): C01B 25/00; C08K 9/00; C08L 101/00; C09K 21/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003040609A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The manufacture of red phosphor particle involves washing of the red phosphorus particle with acid.

DETAILED DESCRIPTION - The acid used for cleaning the red phosphorus particle is nitric acid. An INDEPENDENT CLAIM is included for the manufacture of stabilized red phosphorus.

USE - For flame retardants of epoxy resins used for sealing thin integrated circuit packages such as chip size package (CSP), ball grid array (BGA), thin small outline packages (TSOP), thin quadrilateral flat package (TQFP), for thick integrated circuit packages such as dual inline package (DIP), zig-zag inline package (ZIP) and air flame retardants for building materials, coating materials, household articles, wires, molded phenolic compounds, plywood, polyethylene foam and for electronic components such as sealing agents, laminated sheets, printed wiring boards, flat cables, coil bobbins, switches, transformer components and connectors.

ADVANTAGE - A portion of the unstable phosphorus present in the red phosphorus particles is removed as phosphorus oxide by the acid washing process and hence the elution of stabilized red phosphorus particles during the coating of thermosetting resin is reduced. The red phosphorus particles used as flame retardants for electronic components have a high electric reliability and corrosion resistance. The amount of oxo-acid of phosphorus eluting from red phosphorus particle is reduced.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MANUFACTURE RED PHOSPHORUS PARTICLE FLAME RETARD SEMICONDUCTOR SEAL EPOXY RESIN WASHING RED PHOSPHORUS PARTICLE ACID

DERWENT-CLASS: E36 L03 U11

CPI-CODES: E11-Q02; E31-H05; E31-K04; E31-K07; L04-C20A;

EPI-CODES: U11-A07; U11-D01C9;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code
B115 C810 M411 M720 M904 M905 M910 N163 Q431 Q454
Q621 R032
Specific Compounds
01734K 01734P
Registry Numbers
1734P 1734U

Chemical Indexing M3 *02*
Fragmentation Code
C101 C108 C307 C510 C730 C800 C801 C802 C804 C807
M411 M781 M904 M905 M910 N163 Q431 Q508 R023
Specific Compounds
01724K 01724V 01724R 01724U
Registry Numbers
1724S 1724U

Chemical Indexing M3 *03*
Fragmentation Code
B115 B702 B712 B720 B813 B832 C108 C800 C802 C803
C804 C805 C807 M411 M750 M904 M905 N163 Q431
Specific Compounds
03798K 03798X

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1724S ; 1724U ; 1734P ; 1734U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-068838

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2003-207319

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-40609

(P2003-40609A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003. 2. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 1 B 25/00		C 0 1 B 25/00	A 4 H 0 2 8
// C 0 8 K 9/00		C 0 8 K 9/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
C 0 9 K 21/04		C 0 9 K 21/04	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-356921 (P2001-356921)	(71) 出願人	000230593 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(22) 出願日	平成13年11月22日 (2001. 11. 22)	(72) 発明者	今村 良平 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内
(31) 優先権主張番号	特願2001-156124 (P2001-156124)	(72) 発明者	木ノ瀬 豊 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内
(32) 優先日	平成13年5月24日 (2001. 5. 24)	F ターム (参考)	4H028 AA07 AB02 BA06 4J002 AA001 CD001 DH006 FA086 FB056 FB076 FB086 FB236 FB266 FD136 GQ01 GQ05
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 赤燐粒子の製造方法及び安定化赤燐の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、電気信頼性が要求される分野への適用を可能とすることができる赤燐系難燃剤で用いる赤燐粒子の製造方法、および該赤燐粒子を用いた耐食性に優れた安定化赤燐の製造方法を提供する。

【解決手段】 赤燐粒子を、酸で洗浄することを特徴とする赤燐粒子の製造方法。更に、前記で処理した赤燐粒子を用いて該赤燐粒子の表面を無機物で被覆処理した後、次いで熱硬化性樹脂で被覆処理することを特徴とする安定化赤燐の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 赤燐粒子を、酸で洗浄することを特徴とする赤燐粒子の製造方法。

【請求項2】 下記の(A1)～(A2)の工程を含むことを特徴とする赤燐粒子の製造方法。

(A1) 赤燐粒子の粒度調製を行う工程

(A2) 赤燐粒子を酸で洗浄処理する工程

【請求項3】 前記(A1)の工程は、平均粒子径が1～50 μ mの粒度に調製するものである請求項2記載の赤燐粒子の製造方法。

【請求項4】 前記(A1)の工程は、平均粒子径が1～10 μ mで、最大粒子径が20 μ m以下の粒度に調製するものである請求項3記載の赤燐粒子の製造方法。

【請求項5】 前記(A1)の工程は、粒径1 μ m未満の粒子が10重量%以下の粒度に調製するものである請求項3又は4記載の赤燐粒子の製造方法。

【請求項6】 前記酸の洗浄は、pH1.5以下で行う請求項1乃至5記載の赤燐粒子の製造方法。

【請求項7】 前記酸は、硝酸である請求項1乃至6記載の赤燐粒子の製造方法。

【請求項8】 前記(A2)工程の前にアルカリ洗浄を行う請求項1乃至7記載の赤燐粒子の製造方法。

【請求項9】 前記アルカリ洗浄は、酸化剤の存在下で行う請求項8記載の赤燐粒子の製造方法。

【請求項10】 請求項1乃至9のいずれか1項に記載の製造方法で得られる赤燐粒子表面を無機物で被覆処理した後、次いで熱硬化性樹脂で被覆処理することを特徴とする安定化赤燐の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、赤燐粒子から溶出するリンのオキソ酸の溶出を低減することができる赤燐系難燃剤に用いる赤燐粒子の製造方法およびこの赤燐粒子を用いた、耐食性に優れた安定化赤燐の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】封止材は半導体ICを空気中の湿気やホコリ等から保護し、半導体ICの取り扱いを容易にするものであり、現在はエポキシ樹脂封止材がほとんどを占めている。

【0003】従来、エポキシ樹脂封止材の難燃剤としては、ハロゲン化エポキシ樹脂またはハロゲン化エポキシ樹脂と三酸化アンチモンの併用使用が行われていた。ところが最近、地球環境汚染の問題や健康被害が浮上するとともに、難燃剤についてもノンハロゲン化への要求が高まり、塩素、臭素などのハロゲン化合物や三酸化アンチモンは使用されなくなる傾向にある。ノンハロゲン系の難燃剤として、赤燐は有力な難燃剤であるが、赤燐を使用する場合は赤燐と空気中の水分との反応により微量のホスフィンガスが発生する問題や、赤燐表面からのリ

ンのオキソ酸が溶出するという問題を抱えていた。

【0004】赤燐表面から溶出したリンのオキソ酸は、例えば半導体IC回路に接触した場合、アルミの配線を腐食して信頼性低下の原因となり、これらの溶出イオンの低減は赤燐系難燃剤をエポキシ樹脂封止材に適用する場合の大きい問題であり、また、その他の電気信頼性が要求される分野への赤燐の使用を困難なものとしている一つの要因である。

【0005】赤燐からのホスフィン発生の問題については、過去に多くの検討がなされており、赤燐表面をアルミニウム、チタニウムなどの無機金属水酸化物で被覆処理をおこなったり、フェノール樹脂やメラミン樹脂などの有機化合物で被覆処理したり、あるいは、無機化合物と有機化合物の2重被覆処理方法などを行なうことにより、ホスフィン発生量を低減する方法等が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記した被覆処理した赤燐にいたっても、赤燐表面からのリンのオキソ酸が溶出してくるため、積層板や半導体封止材等を初めとする電気信頼性が要求される分野に対して、適用することが困難であった。例えば、半導体封止用のエポキシ樹脂に赤燐系難燃剤を使用した場合に、封止材の信頼性試験において、赤燐から溶出するリンのオキソ酸により、IC回路が腐食され、信頼性が低下するという問題がある。赤燐からリンのオキソ酸が溶出する一つの原因として、赤燐表面の被覆処理方法が良好な場合でも、エポキシ樹脂封止材を製造する際に、赤燐が他の材料、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、シリカフィラー等と一緒に混合、混練する際に、赤燐粒子が機械的な摩擦力やせん断力を受けて、赤燐の被覆層が剥離し、この剥離した個所から赤燐と水とが直接接触してリンのオキソ酸が溶出するものと考えられる。この場合、封止材の信頼性試験では不合格となる場合が多い。

【0007】半導体封止用エポキシ樹脂の赤燐系難燃剤としては、例えば、ポリリン酸メラミンと、表面をフェノール樹脂で被覆した後、更にエポキシシランカップリング剤及びアミノシランカップリング剤で被覆した赤燐を併用する方法(特開平10-182940号公報)、表面層が Ti_xO_y (x, y は正数で、 $x:y=1:2\sim1:4$)である赤燐系難燃剤を用いる方法(特開平7-173372号公報)、赤燐の表面を水酸化アルミニウムで被覆した後、更にその表面をフェノール樹脂で被覆したもので、平均粒子径が2～8 μ m、最大粒子径が20 μ m以下である赤燐系難燃剤を用いる方法(特開平10-152599号公報)、表面層が Si_xO_y (x, y は正数で、 $x:y=1:2\sim1:4$)である赤燐系難燃剤を用いる方法(特開平7-157542号公報)等が提案されている。また、被覆処理した赤燐系難燃剤と $BiO_x(OH)_y(NO_3)_z$ ($x=0.9\sim$

1. 1、 $Y=0.6\sim0.8$ 、 $Z=0.2\sim0.4$)や $Mg_{4.3}Al_2(OH)_{12.6}CO_3\cdot 3.5H_2O$ のイオン捕捉剤を併用する方法も提案されている(特開平8-151427号公報、特開平9-227765号公報)。

【0008】しかしながら、前記の被覆処理した赤燐系難燃剤は、エポキシ樹脂封止材を製造する際に、赤燐粒子が機械的な摩擦力やせん断力を受けて、赤燐の被覆層が剥離し、この剥離した個所から赤燐と水とが直接接触してリンのオキシ酸が溶出する。また、イオン捕捉剤を併用する方法においても、リンのオキシ酸の捕捉能力が低い

ため、なおも現実的な課題の解決には至っていない。
【0009】これら従来技術において、提案されている赤燐系難燃剤は、上述したとおり、赤燐粒子表面を無機物又は/及び熱硬化性樹脂で被覆処理するか、又はこの被覆処理した被覆赤燐と、リンのオキシ酸を捕捉する成分との混合物とするものであり、このような研究について数多くの検討がなされているが被覆処理する前の赤燐粒子の段階で安定化処理する方法についての知見はほとんどないのが現状である。

【0010】従って、本発明の目的は、電気信頼性が要求される分野への適用を可能とすることができる赤燐系難燃剤で用いる赤燐粒子の製造方法、および該赤燐粒子を用いた耐食性に優れた安定化赤燐の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる実情において、鋭意研究を重ねた結果、赤燐粒子表面を無機物又は/及び熱硬化性樹脂で被覆処理する前の赤燐粒子の段階で、酸で洗浄してリンのオキシ酸の溶出の一つの要因となる黄燐や、リンの分解触媒となるFe、Ni、Cu等の金属分を除去した赤燐粒子は、赤燐粒子から溶出するリンのオキシ酸の溶出を低減されたものとなることを見出し本発明を完成するに至った。

【0012】即ち、本発明の第1の発明は、赤燐粒子を、酸で洗浄することを特徴とする赤燐粒子の製造方法を提供するものである。

【0013】また、本発明の第2の発明は、前記で得られる赤燐粒子表面を無機物で被覆処理した後、次いで熱硬化性樹脂で被覆処理することを特徴とする安定化赤燐の製造方法を提供するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。
(赤燐粒子)本発明の赤燐粒子の製造方法は、赤燐粒子を酸で洗浄処理することを特徴とするものであり、好ましくは、以下の(A1)～(A2)の工程を含むことにより実施される。

(A1)赤燐粒子の粒度調製を行う工程

(A2)赤燐粒子を酸で洗浄処理する工程

【0015】前記(A1)工程は、赤燐粒子を用いる用途に応じて粒度調製を行う工程であり、粒度調製を行う赤燐粒子の形状は、特に制限はなく、破碎状、塊状、球状の何れであってもよい。

【0016】通常、赤燐粒子の平均粒子径は、レーザー法により求められる平均粒子径が $1\sim50\mu m$ の範囲に調製を行う。この理由は、平均粒子径が $1\mu m$ 未満では、赤燐粒子を被覆するのが技術的に難しいことから実用的でなく、一方、 $50\mu m$ を越えると被覆処理した赤燐の樹脂中の分散性が悪くなり、好ましい難燃効果も得られにくい傾向があることから好ましくない。

【0017】また、かかる赤燐粒子は、粒径 $1\mu m$ 未満のものが10重量%以下、好ましくは5重量%以下となるように粒度調製を行うことが溶出するリンのオキシ酸の低減と好ましい難燃効果を得る上で好ましい。

【0018】また、本発明の赤燐粒子を、例えば、半導体封止材用のエポキシ樹脂の難燃剤用として用いる場合には、赤燐粒子はICパッケージの形態に合わせて好適な平均粒子径と最大粒子径を調製することが好ましい。即ち、使用されるICパッケージの形態により、それぞれ好適な範囲の粒子径が存在する。例えば、CSP(Chip size package、チップサイズパッケージ)やBGA(Ball grid Array、ボールグリッドアレイ)などの液状封止材やトランスファ- BGA と呼ばれる薄型パッケージに使用する場合は、基板とICチップとの隙間(Gap)よりも大きい粒子が存在することは好ましくなく、この場合は、レーザー法により求められる平均粒子径が $1\sim10\mu m$ 、最大粒子径が $20\mu m$ 以下であることが好ましい。これに対して、DIP(Dual inlin package、デュアルインラインパッケージ)やZIP(Zig-Zag inlin package、ジグザグインラインパッケージ)と呼ばれる比較的厚型のICパッケージに使用する場合は、レーザー法により求められる平均粒子径が $10\sim50\mu m$ 、最大粒子径が $150\mu m$ 以下が好ましい。TSOP(Thin small outline package、薄型スモールアウトラインパッケージ)、TQFP(Thin quad flat package、薄型クリッドフラットパッケージ)とよばれる薄型ICパッケージに使用する場合は、この中間の粒度特性のものを使用することが好ましく、レーザー法により求められる平均粒子径が $5\sim20\mu m$ 、最大粒子径が $45\mu m$ 以下が好ましい。

【0019】上記のような平均粒子径、最大粒子径及び粒径が $1\mu m$ 未満の粒子が10重量%以下の粒度調製した赤燐粒子を得るには、通常、ビーズミル、ボールミル等の湿式粉碎機を用い、粉碎することにより、平均粒子径が $1\sim50\mu m$ の範囲で、且つ粒径 $1\mu m$ の粒子の含有量が10重量%以下のものが得られるが、更に、分級操作をすることにより、容易に最大粒子径を制御し所望

の粒度の赤燐粒子を得ることができる。

【0020】なお、この（A1）の赤燐粒子の粒度調製を行う工程は、後述する（A2）工程を行う前であっても、（A2）工程の後であってもよい。

【0021】前記（A2）工程は、赤燐粒子を酸で洗浄処理する工程であり、本発明の赤燐粒子の製造方法において、例えば、以下の2つの方法により実施することが好ましい。

①赤燐粒子を水に分散させたスラリーとし、次いで、このスラリーに酸を添加して洗浄処理する方法（以下、「①の製造方法」と呼ぶ）。

②赤燐粒子を水に分散させたスラリーとし、次いで、このスラリーにアルカリを添加して洗浄処理した後、この洗浄後の赤燐粒子スラリーに酸を添加して洗浄処理する方法（以下、「②の製造方法」と呼ぶ）。

【0022】前記①～②の製造法で用いることができる酸の種類としては、特に制限はなく、無機酸でも有機酸でも用いることができる。無機酸としては、例えば、硝酸、リン酸、硫酸、塩酸、亜硫酸、アミド硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、過塩素酸、過酸素酸、オルト過酸素酸、過マンガン酸、亜硝酸、燐酸、亜燐酸、次亜燐酸、砒酸、亜砒酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸、六フッ化燐酸、六フッ化アンチモン酸、六フッ化砒酸、クロム酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、セレン酸、亜セレン酸、シアン酸、チオシアン酸、テルル酸、亜テルル酸、珪酸、けいフッ化水素酸、ヘキサフルオロ珪酸、ポリ燐酸、メタ燐酸、モリブデン酸等が挙げられる。有機酸としては、例えば、食酢、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、イソ酪酸、ピバル酸、イソ吉草酸、イソカプロン酸、2-エチル酪酸、3、3-ジメチル酪酸、イソカプリル酸、2-エチルヘキサン酸、イソカプリン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エライジン酸、2-メチルクロトン酸、3-メチルクロトン酸、チグリン酸、シナモン酸、シクロプロパンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、トリクロロ酢酸、トリブromo酢酸、トリフルオロ酢酸、フェニル酢酸、グリコール酸、乳酸、などの脂肪族モノカルボン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン

酸、マレイン酸モノメチル、リンゴ酸、グルタミン酸、酒石酸、クエン酸などの脂肪族多価カルボン酸、安息香酸、トルイル酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、ブチル安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、アニス酸、エトキシ安息香酸、プロポキシ安息香酸、ブトキシ安息香酸、アミノ安息香酸、N、N-ジメチルアミノ安息香酸、ニトロ安息香酸、フルオロ安息香酸、レゾルシン酸、ケイ皮酸などの芳香族モノカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの芳香族多価カルボン酸、フェノール、o-フェニルフェノール、p-アミノフェノール、p-ニトロフェノール、カテコール、レゾルシン、 β -ナフトール、2-クロロフェノールなどの石炭酸類が挙げられる。これらの酸は1種又は2種以上で用いることができ、この中、硝酸が洗浄効率が高いことから特に好ましい。

【0023】一方、前記②の製造法で用いることができるアルカリの種類としては、特に制限はなく、例えば、アンモニアガス、アンモニア水、苛性ソーダ、苛性カリ、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等の無機アルカリ、またはエタノールアミン等の有機アルカリ等が挙げられ、これらのアルカリは1種又は2種以上で用いることができる。

【0024】前記①の製造方法は、赤燐粒子5～50重量部を水100重量部に分散させ赤燐粒子スラリーを調製し、次いで、このスラリーに前記の酸を加え、スラリーのpHを1.5以下、好ましくは1.0以下とし、温度5～100℃、好ましくは60～90℃で、0.5時間以上、好ましくは3時間以上酸性下で洗浄処理を行う。

【0025】前記②の製造方法は、赤燐粒子5～50重量部を水100重量部に分散させ赤燐粒子スラリーを調製し、次いで、このスラリーに前記アルカリを加え、スラリーのpHを9以上、好ましくは10以上とし、温度5～100℃、好ましくは60～90℃で、0.5時間以上、好ましくは3時間以上アルカリ性環境下で洗浄処理を行い、次いで引き続き前記①の製造方法に従って、このスラリーに酸を加え、スラリーのpHを1.5以下、好ましくは1.0以下とし、温度5～100℃、好ましくは60～90℃で、0.5時間以上、好ましくは3時間以上酸性環境下で洗浄処理を行えばよい。

【0026】通常、赤燐粒子を前記条件にて酸洗浄することにより、Fe、Ni、Cu等の赤燐の分解触媒となる金属分の除去や、化学的に不安定で、発火性がありリンのオキソ酸の溶出の一つの原因となる黄燐を除去することができる。一方、赤燐粒子を前記条件にてアルカリ洗浄することにより、黄燐を除去することができ、このアルカリ洗浄の場合、過酸化水素、過塩素酸、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、オゾン等の酸化剤を系内に存在させて行うことが好ましく、この酸化

剤を系内に存在させて、アルカリ洗浄を行うことにより、洗浄の際に発生するホスフィンを随時リンのオキソ酸に酸化して安全に作業を進めることができる。この酸化剤の添加量は、特に制限はないが、赤燐粒子100重量に対して、多くの場合0.0001~1重量部で充分である。洗浄処理終了後、ろ過し、純水で洗浄して、所望により乾燥して赤燐粒子製品とする。

【0027】かく洗浄処理を施した赤燐粒子は、無処理の赤燐粒子に比べて PO_4 イオン、 PHO_3 イオン、 PH_2O_2 イオン等のリンのオキソ酸の溶出量が少ない赤燐粒子となる。例えば、本発明の製造方法で得られる赤燐粒子は、該赤燐粒子8gに水80mlを加えて、80℃で20時間加熱した際に溶出する PO_4 イオン濃度が60ppm以下、好ましくは500ppm以下、 PHO_3 イオン濃度が600ppm以下、好ましくは500ppm以下であり、 PH_2O_2 イオン濃度は600ppm以下、好ましくは550ppm以下であることから、赤燐系難燃剤用の赤燐粒子として好適に用いてリンのオキソ酸の溶出が少ない安定化赤燐とすることができる。

【0028】(安定化赤燐)本発明の安定化赤燐の製造方法は、前述のように酸で洗浄処理を施した赤燐粒子表面を無機物で被覆し、次いで熱硬化性樹脂で被覆処理することを特徴とするものである。

【0029】赤燐粒子の表面を被覆処理する無機物としては、Zn、Al、Mg、Ti、Si、Co、Zr、Snから選ばれる酸化物又は水酸化物の1種又は2種以上が挙げられ、これらの被覆に用いられる無機物は、含水物であっても無水物であってもよい。赤燐粒子表面を被覆処理する熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、フェノールホルマリン系樹脂、尿素ホルマリン系樹脂、メラミンホルマリン系樹脂、フルフリルアルコールホルマリン系樹脂等から選ばれる1種又は2種以上が挙げられ、この中、フェノール樹脂が樹脂分散性の面で特に好ましい。

【0030】本発明の安定化赤燐の製造方法は、酸処理を施した赤燐粒子を水に分散させた赤燐粒子スラリーに、Zn、Al、Mg、Ti、Si、Co、Zr、Snから選ばれる少なくとも1種以上の水溶性金属塩を添加し、次いで該赤燐粒子の水懸濁液にアルカリを添加して前記金属の酸化物又は水酸化物を赤燐粒子表面に沈殿させる第一工程、次いで、得られる被覆赤燐スラリーに前記熱硬化性樹脂の合成原料又はその初期縮合物を添加し、その熱硬化性樹脂の単重合条件で重合反応を行う第二工程を順次行うものである。なお、本発明の安定化赤燐の製造方法において、前記第一工程終了後、ろ過洗浄して第一工程終了後の赤燐を10%スラリーとしたときの電気伝導度が1000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下、好ましくは500 $\mu\text{s}/\text{cm}$ として次の第二工程を行うことが赤燐を使用した材料のイオン性不純物による電気信頼性の低

下を防ぐため特に好ましい。即ち、この洗浄処理を施すことにより、後の最終製品の洗浄操作を赤燐粒子の被覆を傷つけることなく容易に実施することができるようになり、また、次の第二工程で被覆した熱硬化性樹脂中に極力不純物が取り込まれないで済むので、その使用の最中にこの被覆成分中に取り込まれた不純物による溶出を抑えることができる。この洗浄を行う方法としては、特に制限はないがリパルプ等の手段により行うことが特に好ましい。

10 【0031】より具体的には、第一工程は、酸処理を施した赤燐粒子5~30重量部、好ましくは10~20重量部を水100重量部に分散させ赤燐粒子スラリーを調製し、次いで、この赤燐粒子スラリーに、例えば、Zn、Al、Mg、Ti、Si、Co、Zr、Snから選ばれる少なくとも1種以上の水溶性金属塩0.05~3重量部、好ましくは0.2~2重量部を添加し、アンモニアガス、アンモニア水、苛性ソーダ、苛性カリ、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等の無機アルカリ剤、またはエタノールアミン等の有機アルカリ剤から選ばれた少なくとも1種以上のアルカリを添加し、該スラリーのpHを6~10に調製し、前記金属の水酸化物又は酸化物を赤燐粒子表面に沈殿させる。次いで、所望により、放冷したのち、処理後の赤燐を10%スラリーとしたときの電気伝導度が1000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下、好ましくは500 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下となるまで無機物を被覆した赤燐をろ過洗浄する。なお、赤燐粒子を水酸化亜鉛で被覆処理する場合には、前記第一工程をpH6.5以上に常に維持して行うことが特に好ましい。

30 【0032】第二工程は、第一工程で得られる無機物を被覆した赤燐スラリーに、前記熱硬化性樹脂の合成原料又はその初期縮合物を添加し、その熱硬化性樹脂の単重合条件で重合反応を行うことで被覆処理するものである。例えば、被覆樹脂としてフェノール系樹脂を用いる場合には、第一工程で得られた無機物を被覆した赤燐5~30重量部、好ましくは10~20重量部を水100重量部に分散させ赤燐スラリーを調製し、次いで、該赤燐スラリーを、アンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ又は塩酸、硝酸、硫酸等の酸を添加し、次いで、フェノール樹脂の初期縮合物(固形分として)0.25~3重量部、好ましくは0.5~2重量部を添加して、60~90℃で1~3時間攪拌しながら重合反応を行えばよい。この重合反応は、塩化アンモニウム等の緩衝剤の存在下に行うことが好ましい。また、この第二工程で、無機物を被覆した赤燐として水酸化亜鉛で被覆処理した赤燐粒子を用いる場合には、pH6.5以上で熱硬化性樹脂の重合反応を行うことが特に好ましい。また、この第二工程において、所望により、例えば、粒径が2 μm 以下、好ましくは0.2~1 μm の ZnO 、 ZnC 50 O_3 、 Zn_2SiO_4 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 及び

SnO₂から選ばれる少なくとも1種の金属化合物を0.25〜20重量部の範囲で反応系内に添加し、重合反応を行ってもよい。

【0033】反応終了後、濾過、洗浄、乾燥、更に所望により粒度調製を行って製品とするが、通常この洗浄により、塩素イオン、臭素イオン、PO₄イオン、PHO₃イオン、PH₂O₂イオン、SO₄イオン、NH₄イオン、Naイオン、Kイオン等のイオン性化合物が除去される。本発明において、この洗浄により得られる安定化赤燐の10%スラリーとした時の電気伝導度を所望の値まで低減したものを製品として用いることが好ましい。通常この電気伝導度を1000μs/cm以下とすることにより、建築材料、塗料、家庭用品等の汎用品の難燃剤として用いることができ、好ましくは50〜300μs/cmとしたものは、その他、例えば、電線、フェノール樹脂成形材料、合板用接着剤、発泡ポリエチレン等の難燃剤として用いることができる。更にこの電気伝導度を30μs/cm以下、好ましくは10〜25μs/cmとしたものは、例えば、封止材、積層板、プリント配線板、フラットケーブル、コイルボビン、スイッチ、トランス部材、コネクタ等の特に厳しい電気信頼性が要求される電子部品の難燃剤として用いることができる。本発明において、この赤燐を洗浄する方法としては、特に制限はないがリパルプ等の手段により行うことが特に好ましい。

【0034】かくして、得られる安定化赤燐は、リンのオキソ酸の溶出が極めて少ない赤燐系難燃剤として各種樹脂に配合し用いることができる。この場合、安定化赤燐中のP含有量が65〜97重量%、好ましくは75〜95重量%であることが優れた難燃効果を得る上で好ましい。

【0035】用いることができる樹脂としては、特に限定はなく、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、フラン樹脂、アルキド樹脂、キシレン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリールフタレート樹脂等の硬化性樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンエーテル、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ポリアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、熱可塑性ポリウレタン、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体、ポリエ

テルポリエーテルエラストマー、ポリテトラフルオロエチレン及びこれらの変性物等が挙げられる。これらの樹脂は、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよく、2種類以上の混合物であってもよい。ここで、硬化性樹脂とは、熱、触媒、あるいは紫外線などの作用により化学変化をおこして架橋構造が発達し、分子量が増大して三次元網状構造を有して、硬化して半永久的に不溶性・不融性となる合成樹脂を示す。また、熱可塑性樹脂とは、加熱により流動性を示し、これにより賦形が可能である樹脂のことを表す。

【0036】本発明の安定化赤燐の各種樹脂に対する配合割合は、樹脂100重量部に対して、1〜20重量部、好ましくは2〜15重量部である。

【0037】また、本発明の安定化赤燐は、他の難燃剤と併用し用いることができる。併用することが出来る他の難燃剤としては、水和金属化合物、リン系難燃剤、含窒素系難燃剤等が挙げられる。

【0038】水和金属化合物としては、吸熱反応による燃焼抑制作用のあるM_mO_n・xH₂O（Mは金属、m、nは金属の原子価によって定まる1以上の整数、xは含有結晶水を示す。）で表わされる化合物または該化合物を含む複塩であり、具体的には、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化バリウム、水酸化ジルコニウム、ドーソナイト、スズ酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウム、塩基性炭酸亜鉛、ホウ砂、モリブデン酸亜鉛、リン酸亜鉛、リン酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、ハイドロカルマイト、カオリン、タルク、セリサイト、パイロフィライト、ベントナイト、カオリナイト、硫酸カルシウム、硫酸亜鉛等が挙げられる。

【0039】含窒素系難燃剤としては、メラミン、メラミンシアヌレート、メチロール化メラミン、（イソ）シアヌール酸、メラム、メレム、メロン、サクシノグアミン、硫酸メラミン、硫酸アセトグアナミン、硫酸メラム、硫酸グアニルメラミン、メラミン樹脂、BTレジン、シアヌール酸、イソシアヌール酸、イソシアヌール酸誘導体、メラミンイソシアヌレート、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン等のメラミン誘導体、グアニジン系化合物等が挙げられる。

【0040】リン系難燃剤としては、例えば、リン酸トリエチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリフェニル、リン酸クレジルフェニル、リン酸オクチルジフェニル、ジエチレンリン酸エチルエステル、ジヒドロキシプロピレンリン酸ブチルエステル、エチレンリン酸ジナトリウムエステル、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、2-メチルプロピルホスホン酸、ト-ブチルホスホン酸、2,3-ジメチルブチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ジオクチルフェニルホスホネート、ジ

メチルホスフィン酸、メチルエチルホスフィン酸、メチルプロピルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジオクチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、ジエチルフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ビス(4-メトキシフェニル)ホスフィン酸、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸メラミン、リン酸グアニル尿素、ポリリン酸メラミン、リン酸グアニジン、エチレンジアミンリン酸塩、ホスファゼン、メチルホスホン酸メラミン塩等が挙げられる。

【0041】前記した他の難燃剤は1種又は2種以上で用いられ、これらの中、水和金属化合物が好ましい。また、上記の他の難燃剤の添加量は、樹脂100重量部に対して1~150重量部、好ましくは1~100重量部である。

【0042】さらに、本発明の製造方法で得られる安定化赤燐は、所望によりリン酸成分と反応して不溶性又は難溶性のリン酸塩として固定する他の金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩又は金属リン酸塩や無機イオン交換体を併用して樹脂に配合することが出来る。

【0043】他の金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩又は金属リン酸塩としては、例えば、Zn、Mg、Ti、Ca、Al、Co、Zr、Snから選ばれる酸化物、水酸化物、炭酸塩又はリン酸塩の1種又は2種以上が挙げられる。具体的には、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、オルト珪酸亜鉛、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、珪酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化コバルト、水酸化コバルト、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズ、水酸化スズ、活性アルミナ等が挙げられ、これらは1種又は2種以上で用いられる。これらは含水物であっても無水物でもあってよいが含水物の場合は、樹脂と混練成型する際に、成型温度により水分が発生し、この水分が赤燐と反応してホスフィンを発生するなど不具合が生じる傾向があることから無水物の方が好ましく、この中、活性アルミナが特に好ましい。用いることができる活性アルミナは、BET比表面積が50m²/g以上、好ましくは70~400m²/gのものが好ましく、また、微細なものが樹脂との均一分散及び溶出するリンのオキソ酸との反応性の面で好ましく、通常レーザ法により求められる平均粒径が15μm以下、好ましくは0.5~10μmのものが好ましい。

【0044】無機イオン交換体としては、ハイドロカルマイト系無機アニオン交換体、ハイドロタルサイト系無機アニオン交換体、 $\text{BiO}_x(\text{OH})_y(\text{NO}_3)_z$ (X=0.9~1.1、Y=0.6~0.8、Z=0.2~0.4)、 $\text{Mg}_{4.3}\text{Al}_2(\text{OH})_{12.6}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SbSi}_v\text{Bi}_w\text{O}_x(\text{OH})_y(\text{NO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (V=0.1~

0.3、w=1.5~1.9、x=4.1~4.5、y=1.2~1.6、z=0.2~0.3、n=1~2)の無機アニオン交換体等を例示することが出来る。

【0045】これらの金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩又は金属リン酸塩や無機イオン交換体の配合割合は、安定化赤燐100重量部に対して、通常1~20重量部、好ましくは5~20重量部とすることが好ましい。

【0046】また、樹脂に配合するその他の成分として、りん系、イオン系、ヒンダードフェノール系などの酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、染料、顔料を含む着色剤、架橋剤、軟化剤、分散剤等の通常の添加剤と併用することができる。また、必要に応じて、繊維状、および/または粒状の充填剤を添加して、樹脂の剛性を大幅に向上させることができる。このような充填剤としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド樹脂、アスベスト、チタン酸カリウムウイスカ、ワラストナイト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、溶融シリカ、結晶性シリカ、マグネシア、酸化アルミニウムが挙げられる。前記した樹脂に配合するその他の成分や充填剤は、通常用いられる樹脂の種類や樹脂の用途に応じた配合割合でよい。

【0047】なお、本発明の安定化赤燐は、樹脂に混合する方法は、特に制限されるものではなく、予め必要に応じて前記の他の難燃剤、他の配合剤を混合した後、要すれば加熱しながら混合した後、他の成分と混合するマスターバッチ法や、そのまま配合して混合する方法が挙げられるが、いずれの方法をとるかは、工業的に有利な方法を適宜選択すればよい。なお、例えば、フェノール樹脂を用いてマスターバッチとする場合は、本発明の安定化赤燐を20~40重量%、好ましくは25~35重量%として配合することが特に好ましい。

【0048】本発明の安定化赤燐の製造方法は、赤燐粒子を酸で洗浄したものを用いるものであり、この酸洗浄処理により、赤燐粒子の不安定なリン分は酸化され、Fe、Ni、Cu等のリンの分解触媒となる金属分も除去することができる。更に、一部不安定なリン分はオキソ酸として赤燐粒子から除去されるだけでなく、この不安定なリンの一部は、 $-\text{P}-\text{O}^-$ の構造に変化し、このような赤燐粒子を、例えば、水酸化アルミニウムを用いて被覆処理する場合、水酸化アルミニウムが $-\text{P}-\text{O}^-$ 構造に化学的に結合し、 $-\text{P}-\text{O}-\text{Al}-\text{OH}$ の構造が形成されるため、リンのオキソ酸の溶出が低減されるものと考えられる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0050】＜赤燐粒子の調製＞塊状の赤燐を湿式ボー

ルミル装置により粉碎後、更に湿式ビーズミル装置で粉碎したスラリーを625メッシュの篩にかけ、分級し、平均粒子径 $5.5\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $20\mu\text{m}$ 、粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の粒子の含有量が2重量%の赤燐粒子を得た。

【0051】実施例1

上記で調製した赤燐粒子210gを水525gを加え、赤燐スラリーとし、硝酸水溶液でスラリーのpHを1に調製し、80℃で4時間保持し、ろ過、純水で洗浄して、赤燐粒子を得た。

【0052】実施例2

上記で調製した赤燐原料210gに水525gを加えて赤燐スラリーとし、過酸化水素水溶液を0.7ml加えた。次いで、水酸化ナトリウム水溶液でpHを10に調製し、80℃で6時間保持した。次いで、硝酸を加え、pHを1に調製した後、80℃で4時間処理した後、ろ過し、スラリーのpHが8となるまで水で洗浄を行った。

【0053】参考例1

*
表 1

	PH ₂ O ₂ イオン濃度 (ppm)	PHO ₃ イオン濃度 (ppm)	PO ₄ イオン濃度 (ppm)
実施例1	530	415	448
実施例2	534	426	470
参考例1	574	591	782
比較例1	607	619	731

【0056】表1の結果より、本発明の製造方法で得られる赤燐粒子は、無処理あるいはアルカリ処理のみのものと比べて、溶出するPH₂O₂イオン、PHO₃イオン及びPO₄イオンの濃度が低減されていることが分かる。

【0057】実施例3～4、参考例2及び比較例2

実施例1～2、参考例1及び比較例1で調製した赤燐粒子をそれぞれ10%スラリーとし、このスラリー300gに硫酸アルミニウム1.2gを加え、攪拌しながら2.9%アンモニア水でpH8に調製し、80℃で3時間熟成を行った。放冷した後、10%スラリーの電気伝導度が $1000\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下となるまで洗浄を行った。次いで、この洗浄後の赤燐を再び10%スラリーとし、2.9%アンモニア水でpH10として、フェノール樹脂（大日本インキ社製、初期縮合物、フェノライトTD2388；固形分25%）を6g加えた。次いで、塩※

*上記で調製した赤燐粒子210gに水525gを加え、赤燐スラリーとし、30%過酸化水素水溶液を0.7mlを加えた。次いで、水酸化ナトリウム水溶液でスラリーのpHを10とした後、80℃で6時間保持し、ろ過、純水で洗浄して、赤燐粒子を得た。

【0054】＜溶出試験＞実施例1～2及び参考例1で得られた赤燐粒子及び実施例1～2及び参考例1で用いた酸又はアルカリ処理する前の無処理の赤燐粒子（比較例1）8gを水100mlのポリプロピレン製ビンに採取し、蒸留水80mlを加えて密栓する。送風低温乾燥機にて80℃で20時間加熱、抽出後、乾燥機より取り出し、10分以内に常温まで冷却し、上澄み液をろ過した後、ろ液中の溶出PO₄イオン、PHO₃イオン及びPH₂O₂イオンの濃度をイオンクロマトグラフで測定した。その結果を表1に示した。

【0055】

【表1】

30※酸を用いてpHを6.5に調製し、緩衝剤として塩化アンモニウム0.6gを加えた。次に90℃で1時間硬化反応を行った。放冷した後、十分にスラリーをろ過、洗浄し、ろ過ケーキは減圧下に乾燥した後、140℃で1時間硬化処理を行い、放冷後100メッシュの篩を通過させて安定化赤燐試料を得た。得られた安定化赤燐の諸物性を表2に示す。

【0058】＜粒径の測定＞上記で調製した安定化赤燐をレーザー法で、マイクロトラック（X100型）粒度分布測定装置により、平均粒径を測定した。また、分析用フルイにて最大粒径を測定した。その結果を表2に示す。

【0059】

【表2】

表 2

	赤燐粒子の種類	平均粒子径 (μm)	最大粒子径 (μm)	電気伝導度 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)
実施例3	実施例1	6.2	20	22
実施例4	実施例2	6.2	20	23
参考例2	参考例1	6.2	20	21
比較例2	比較例1	6.2	20	28

【0060】注) 表2中の電気伝導度は赤燐粒子を10%スラリーとした時の20℃での電気伝導度を示す。

【0061】<溶出試験>実施例3~4、参考例2及び比較例2で得られた安定化赤燐8gを水100mlのポリプロピレン製ビンに採取し、蒸留水80mlを加えて密栓する。送風低温乾燥機にて80℃で20時間加熱、*

*抽出後、乾燥機より取り出し、10分以内に常温まで冷却し、上澄み液をろ過した後、ろ液中の溶出 PO_4 イオン、 PHO_3 イオン及び PH_2O_2 イオンの濃度をイオンクロマトグラフで測定した。その結果を表3に示した。

【0062】

【表3】

表 3

	PH_2O_2 イオン濃度 (ppm)	PHO_3 イオン濃度 (ppm)	PO_4 イオン濃度 (ppm)
実施例3	158.4	62.6	19.2
実施例4	154.4	49.3	18.2
参考例2	163.4	103.0	36.6
比較例2	190.0	225.8	109.2

【0063】表3の結果より、本発明の赤燐粒子を用いて被覆処理を行った安定化赤燐は、溶出する PH_2O_2 イオン濃度、 PHO_3 イオン濃度、 PO_4 イオン濃度が低減され、特に PHO_3 イオン濃度と PO_4 イオン濃度が大幅に低減されていることが分かる。

【0064】

【発明の効果】上記したとおり、本発明の赤燐粒子の製※

※造方法によれば、赤燐粒子から溶出するリンのオキシ酸の量を低減させることができ、また、この赤燐粒子を用いて、無機物を被覆処理し、次いで熱硬化性樹脂を被覆処理して得られる本発明の安定化赤燐は、溶出するリンのオキシ酸の量が極めて少ないことから赤燐系難燃剤の新たな展開として、電気信頼性が強く要求される分野での難燃剤としての使用が期待できる。